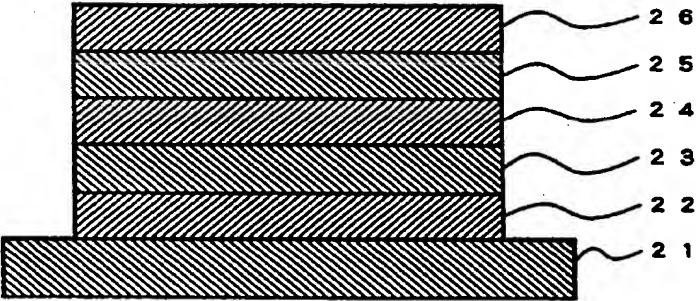


PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H05B 33/26	A1	(11) 国際公開番号 WO98/24272 (43) 国際公開日 1998年6月4日(04.06.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04310</p> <p>(22) 国際出願日 1997年11月26日(26.11.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/331632 1996年11月27日(27.11.96) JP 特願平9/123220 1997年4月25日(25.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中谷賢司(NAKAYA, Kenji)[JP/JP] 小堀 勇(KOBORI, Isamu)[JP/JP] 大久和寿(OHHISA, Kazutoshi)[JP/JP] 荒井三千男(ARAI, Michio)[JP/JP] 森 匡見(MORI, Masami)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外(ISHII, Yoichi et al.) 〒113 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ORGANIC EL ELEMENT</p> <p>(54) 発明の名称 有機EL素子</p> <p>(57) Abstract An organic EL element has hole injection electrodes, and one or more organic layers between these electrodes. The electron injection electrodes are formed by sputtering and made of an AlLi alloy containing 0.4 to 14 atomic % of Li. The film-forming properties on the interface between the electron injection electrodes and the organic layers and the adhesion between the electrodes and the layers are improved, high brightness, high efficiency, long life and high display quality are achieved.</p> 		

(57) 要約

本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極は、スパッタ法で成膜され、かつLiを0.4～14at%含有するAlLi合金である。これにより、電子注入電極と有機層界面での成膜性、密着性が改善され、高輝度、高効率、長寿命、高表示品質の有機EL素子が実現する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LUV	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	ジョージア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バハマ	GH	ガーナ	MD	モルドバ	JM	ジャマイカ
BE	ベルギー	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モロッコ	US	米国
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MX	メキシコ	VN	ベトナム
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	WU	ウイグル
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	KR	韓国	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギス	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LR	リベリア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LS	レソト	SE	スウェーデン		
EE	エストニア			SG	シンガポール		
				SI	スロベニア		
				SK	スロバキア		
				SL	シエラレオネ		

明 細 書

有機EL素子

技術分野

本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子とその製造方法に関し、さらに詳細には、電子注入電極とその製造方法に関する。

背景技術

近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム（ITO）などの透明電極（ホール注入電極）上にトリフェニルジアミン（TPD）などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（電子注入電極）を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10000 cd/m²ときわめて高い輝度を得られることで注目されている。

このような有機EL素子の電子注入電極として用いられる材料は、発光層や電子注入輸送層等へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど電子注入電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、有機EL素子の電子注入電極として用いられるものとしては、例えば特開平2-15595号公報には、アルカリ金属以外の複数の金属からなり、かつこれらの金属の少なくとも1種の金属の仕事関数が、4eV未満である電子注入電極として、例えばMgAgが開示されている。

また、仕事関数の小さいものとしてはアルカリ金属が好ましく、米国特許第3173050号、同3382394号明細書には、アルカリ金属として、例えば

NaKが記載されている。しかし、アルカリ金属を用いたものは、活性が高く、化学的に不安定であり、安全性、信頼性の点でMgAg等を用いた電子注入電極に比べ劣っている。

アルカリ金属を用いた電子注入電極の、安定性を高める試みとして、例えば、特開昭60-165771号公報、特開平4-212287号公報、特開平5-121172号公報、特開平5-159882号公報に記載されているAlLi合金を用いた電子注入電極が知られている。これらの公報に記載されているAlLi合金のLiの濃度とその製造方法を挙げると、(1) 特開昭60-165771号公報では、Li濃度が3.6~99.8at% (1~99wt%)、好ましくは29.5~79.1at% (10~50wt%) であり、その実施例には15.8~79.1at% (4.8~50wt%) の範囲のAlLi合金が記載されている。また、これらのAlLi合金は全て蒸着法にて成膜されている。(2) 特開平4-212287号公報では、6at%以上、好ましくは6~30at%であり、その実施例にはLi濃度が28at%のAlLi合金が記載されている。また、これらのAlLi合金は抵抗加熱共蒸着や電子ビーム蒸着、スパッタで成膜できる旨記載されているが、実施例では蒸着法のみ用いている。(3) 特開平5-121172号公報では、0.0377~0.38at% (0.01~0.1:100wt比)、実施例では、0.060~0.31at% (0.016~0.08:100wt比) のAlLi合金を、抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム蒸着にて形成する点が、また好ましくは、15.9at%以下 (50以下:1000wt比)、その実施例には29.5~61.8at% (10~30wt%) のAlLi合金を成膜する点が記載されている。(4) 特開平5-159882号公報には、Li濃度が5~90at%、実施例にはLi濃度が16~60at%のAlLi合金を、Li源は抵抗加熱蒸着、他方を電子ビーム蒸着を用いた2元蒸着で成膜する点について記載されている。

しかし、上記(1)(3)および(4)のAlLi合金電極は、真空蒸着でのみ成膜されている。(2)のAlLi合金電極は、スパッタ法についての記載はあるものの、実施例は真空蒸着法で行われており、スパッタ法についての具体的記載もない。

真空蒸着法を用いる場合、リチウム単独では化学的安定性、成膜性および密着性の点で劣るため、AlLi合金をLi蒸着源として用いている。しかし、互いの金属の蒸気圧が異なるため、Alとの2元蒸着(共蒸着)が必要となる。2元蒸着を用いた場合、組成の制御が容易ではなく、また、最適な組成を毎回安定して得ることは困難である。従って、実際に得られるLi濃度は、16~79at%の比較的高濃度側に偏り、また一定しない。Li濃度が高くなると、化学的に不安定となり、その結果、成膜性や密着性等が悪化し、素子特性を劣化させる要因となる。また、品質も一定しない。一方、単一の蒸着源から蒸着を行うこととすると、Liの濃度は0.38at%以下の低いものとなり、合金としての仕事関数が高くなり、電子注入効率が低下し、実用的な特性を有する素子を得ることが困難である。

また、真空蒸着法により成膜された電子注入電極は、膜としての緻密さが低く、有機層界面との密着性が悪いため、発光効率が低下したり、電極が剥離してダークスポットが発生する等、EL素子の特性や寿命、表示品質を低下させる要因となっていた。

さらに、Liのように仕事関数の小さい材料は酸素や水分に対して反応性が高く、また材料の供給や追加の作業は通常大気中で行われるため、材料表面には酸化物が形成されている。高品位の電子注入電極を形成するためには、この酸化膜を除去してから蒸着を行うことが好ましいが、酸化物は金属単体よりも蒸発温度が低かったり、あるいは蒸気圧が高いことはほとんど無く酸化膜を除去することは困難であり、純粋な金属膜からなる高品位の電子注入電極を形成することは容

易ではない。また、これらの酸化物材料による蒸着膜が電子注入電極と有機層界面や、電極内部に形成された場合には、仕事関数や電気伝導性が金属単体と異なるため、所望のEL特性が得られない。さらに、実用的に見ると、材料の交換や追加が短期間で必要となったり、大面積にした場合には組成制御や膜厚、膜質の均一性に問題が生じること、成膜レートを上げた場合には組成制御や、膜質の再現性、膜質の均一性に問題が生じる等生産性の点でも種々の問題を生じていた。

発明の開示

本発明の目的は、電子注入電極と有機層界面での成膜性、密着性を改善し、高輝度、高効率、長寿命、高表示品質の有機EL素子を実現することである。

以上のような目的は、以下の(1)～(4)の構成により達成される。

(1) ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、

前記電子注入電極は、スパッタ法で成膜され、かつLiを0.4～14at%含有するAlLi合金である有機EL素子。

(2) AlLi合金をターゲットとし、

スパッタ法にて上記(1)の電子注入電極を成膜する有機EL素子の製造方法。

(3) 前記スパッタ法は、成膜ガス圧力を0.1～5Paの範囲で変化させ、

成膜される電子注入電極のLi濃度を0.4～14at%の範囲で変化させる上記(2)の有機EL素子の製造方法。

(4) 前記スパッタ法がDCスパッタ法である上記(2)の有機EL素子の製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、有機EL素子の構成例を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、前記電子注入電極は、スパッタ法で成膜され、かつLiを0.4～14at%含有するAlLi合金である。

スパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレスパッタを行うことで、真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子ができる。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法に比較して材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。

電子注入電極を構成するAlLi合金のLi含有量は、0.4～14at%、好ましくは0.4～6.5（ただし6.5を含まない）at%、より好ましくは、0.4～5（ただし5を含まない）at%、さらには0.4～4.5at%、またさらには0.4～4at%、特に0.4～3at%の範囲、あるいは好ましくは6.5～14at%、より好ましくは7～12at%の範囲が好ましい。Li元素の量が多すぎると成膜された電子注入電極の安定性が低下し、少なすぎると本発明の効果が得

られない。また、発光輝度の安定性を高めるためにはLi濃度を高めに設定することが好ましく、逆に駆動電圧の安定性を高めるためにはLi濃度を低めに設定することが好ましい。

また、Li含有量は0.8～12at%が好ましい。この場合駆動電圧の安定性、すなわち電圧上昇の点では、0.8～2.8at%、特に1.5～2.5at%が好ましい。そして、輝度の点では3.2～12at%が好ましく、輝度が高く、駆動電圧と電圧上昇が低く抑えられる点では、特に3.5～10at%、さらには3.5～9at%が好ましい。

さらに、AlおよびLiに加えて、添加物あるいは不可避成分としてCu、Mg、Zr、Fe、Si、O等の1種または2種以上を、それぞれ5wt%以下含有していてもよい。

形成される電子注入電極は、有機層に接する界面にLi元素が多く、その反対側の面にAl元素が多くなるように、膜厚方向にLiの濃度が変化する濃度勾配を有する構造としてもよい。このような濃度勾配を持たせることで、電子注入機能が必要な有機層界面に、高濃度で低仕事関数のLi元素を存在させ、外気等との接触の恐れが多い反対側の面に反応活性の高いLi元素を低濃度で存在させることができ、高い電子注入効率を保持しつつ、安定性を高めた電子注入電極を実現できる。

電子注入電極中にLi元素の濃度勾配を持たせるには、好ましくは後述するように、スパッタ圧力をコントロールすることにより容易に実現できるが、その他に例えば、AlLi合金スパッタターゲットと、Al金属ターゲットとを同時に使用し、それぞれの成膜レートをコントロールしてもよい。また、このような連続的な濃度勾配を持たせる以外、例えば非連続的（段階的）に、Li元素の混合比を変えた膜を成膜してもよい。

スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1～5Paの範囲が好まし

く、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAlLi合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。

スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN₂、H₂、O₂、C₂H₄、NH₃等の反応性ガスが使用可能である。

スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法、より好ましくはパルスDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～10W/cm²、特に0.5～7W/cm²の範囲である。また、成膜レートは0.1～100nm/min、特に1～30nm/minの範囲が好ましい。

電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとするれば良く、1nm以上、好ましくは3nm以上とするればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3～500nm程度とするればよい。

本発明の有機EL素子は、前述のような反応性スパッタを利用して、保護膜として電子注入電極の構成材料の酸化物、窒化物あるいは炭化物の1種以上を設けてもよい。この場合、保護膜の原材料は、通常は電子注入電極材料と同一組成とするが、それと組成比の異なるものであっても、あるいはその材料成分中の1種以上を欠くものであっても良い。このように、電子注入電極と同一材料等を用いることにより、電子注入電極との連続成膜が可能となる。

このような酸化物のO量、窒化物のN量あるいは炭化物のC量は、この化学量論組成から偏倚していても良く、それらの組成の0.5～2倍の範囲であればよい。

ターゲットとしては好ましくは電子注入電極と同一材料のものを、反応性ガスとしては、酸化物を形成する場合、 O_2 、 CO 等が挙げられ、窒化物を形成する場合、 N_2 、 NH_3 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 等が挙げられ、炭化物を形成する場合、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

保護膜の厚さは、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に1000~10000nmの範囲が好ましい。

電子注入電極と保護膜とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

このような保護膜を設けることにより、電子注入電極の酸化等がさらに防止され、有機EL素子を長期間安定に駆動することができる。

本発明で製造される有機EL発光素子は、基板上にホール注入電極と、その上に電子注入電極を有するこれらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷輸送層および発光層を有し、さらに最上層として保護層を有する。なお、電荷輸送層は省略可能である。そして、電子注入電極は、前述のとおり、スパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成され、ホール注入電極は、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 等をスパッタ法で成膜した構成からなる。

本発明により製造される有機EL発光素子の構成例を図1に示す。図1に示されるEL素子は、基板21上に、ホール注入電極22、ホール注入・輸送層23、発光および電子注入輸送層24、電子注入電極25、保護層26を順次有する。

本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と電子注入電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じ、ホール注入・輸送層2

3と発光層とを混合しても良い。

電子注入電極は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により、ホール注入電極は蒸着やスパッタ等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ（TFT）であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。

ホール注入電極としては、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるような材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、酸化物透明導電薄膜が好ましく、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）および酸化亜鉛（ ZnO ）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。ITOでは、通常 In_2O_3 と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、1～20wt%が好ましく、さらには5～12wt%が好ましい。 In_2O_3 に対し ZnO の混合比は、12～32wt%が好ましい。

ホール注入電極を成膜するにはスパッタ法が好ましい。スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜するホール注入電極の膜物性の制御のし易さや、成膜面の平滑度等を考慮するとDCスパッタ法、より好ましくはパルスDCスパッタ法を用いることが好ましい。

電極成膜後に、 SiO_x 等の無機材料、テフロン等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般

的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。ホールもしくは電子の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

本発明の有機EL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等が開示されているものを挙げることができる。

具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、

ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5, 7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]、等がある。

また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノ

リノラト) (1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト) (パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト) (パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト) (オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) (2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - μ -オキ

ソービス（2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト）アルミニウム(III) 等であってもよい。

このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

また、必要に応じて発光層は、少なくとも一種以上のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種以上の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、この混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01～20wt%、さらには0.1～15wt% とすることが好ましい。

混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こり難くなり、有機化合物がダメージを受け難くなり、素子寿命がのびるという利点があるが、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、かつ素子の安定性を向上させることができる。

混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度を考慮する事で決定するが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、 $1/99 \sim 99/1$ 、さらには $10/90 \sim 90/10$ 、特には $20/80 \sim 80/20$ 程度)となるようにすることが好ましい。

また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には $1 \sim 85 \text{ nm}$ とすることが好ましく、さらには $5 \sim 60 \text{ nm}$ 、特には $5 \sim 50 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-10

0172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物（トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設層する場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq₃）等の8-キノリノールなしいその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キ

ノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は発光層と同様に蒸着等によればよい。

電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送相とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。また、前記逆積層の場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、

ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4}Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、 $2\sim 20\text{V}$

程度とされる。

実施例

以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例 1>

S i ウエハー上に D C スパッタ法にて、A l L i 合金として、L i 濃度が L i : 4. 2 at % のサンプル A と、L i : 8. 0 at % のサンプル B とをそれぞれターゲットとし、300 nm の厚さに A l L i 合金膜を成膜した。このときのスパッタ圧力と成膜レートは表 1 のようにした。また、スパッタガスには A r を用い、投入電力は 100 W、ターゲットの大きさは 4 インチ径、基板とターゲットとの距離は 90 mm とした。

表 1

スパッタ圧力 (Pa)	成膜レート (nm/min)	L i 濃度	
		サンプル A (at%)	サンプル B (at%)
0.3	10	2.4	4.7
1.0	8.4	3.8	7.0
2.0	6.3	4.6	8.7
3.0	4.9	4.9	9.3
4.5	3.3	5.6	10.8

I C P により膜組成を調べたところ、表 1 のようであった。表 1 から明らかのように、スパッタ圧力を変化させることで、一つのターゲット組成に対して、成

膜される電子注入電極のLi濃度を制御できることが確認された。

<実施例2>

スパッタ法にて作製した厚さ100nmのパターニングITO透明電極（ホール注入電極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、表面をUV/O₂洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。4, 4', 4''-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下、m-MTDATA）を蒸着速度0.2 nm/sec、で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（以下、TPD）を、蒸着速度0.2 nm/sec で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、Alq₃を蒸着速度0.2 nm/sec、で50nmの厚さに蒸着して、発光・電子注入輸送層とした。次いで減圧を保ったまま、このEL素子構造体基板を真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、DCスパッタ法にて、200nmの厚さにLi濃度が7.3at%のAlLi合金膜を成膜した。また、スパッタ時の圧力1.0Paで、スパッタガスにはArを用い、投入電力は100W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

得られた有機EL素子に乾燥アルゴン雰囲気中で直流電圧を印加したところ、最高輝度として、14V、825mA/cm²で38.000cd/mm²であった。10mA/cm²での定電流連続駆動では、初期は6.6V、560cd/mm²、輝度の半減時間は650時間で、その間の駆動電圧の上昇は2.1Vであった。また、大きさが100μmを超えるダークスポットの発生および成長は、200時間まで認められなかった。結果を表2にサンプルNo. 4として示す。

＜実施例 3＞

実施例 2 において、成膜される AlLi 合金膜の Li 濃度を 0.81at%, 2.2at%, 5.2at%, 10.4at%, 11.4at% とした他は実施例 2 と同様にして、それぞれ電子注入電極を成膜し、有機 EL 素子の各サンプルを得た。

得られた各サンプルについて、定電流密度で連続駆動し電圧、発光輝度を測定した。発光した光は、すべて緑色（発光極大波長 $\lambda_{\max} = 530\text{nm}$ ）発光であった。また、輝度半減時間およびその間の駆動電圧の上昇、 $100\mu\text{m}$ を超えるダークスポットの発生および成長時間を測定した。得られた結果を表 2 に示す。

＜比較例 1＞

電子注入電極を真空共蒸着にて形成した MgAg（速度比 10 : 1）とした以外は、実施例 2 と同様にして素子を作製し、評価したところ、最高輝度は 15 V、 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ で $18.000\text{cd}/\text{mm}^2$ であった。 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ での定電流連続駆動では、初期は 6.9 V、 $470\text{cd}/\text{mm}^2$ 、輝度の半減時間は 400 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 2.6 V であった。また大きさが $100\mu\text{m}$ を超えるダークスポットの発生および成長が 96 時間で認められた。結果を表 2 に示す。

＜比較例 2＞

電子注入電極を真空共蒸着にて形成した AlLi（Li 濃度 28at%）とした以外は、実施例 2 と同様にして素子を作製し評価したところ、初期は 7.4 V、 $470\text{cd}/\text{mm}^2$ 、輝度の半減時間は 300 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 3.6 V であった。また大きさが $100\mu\text{m}$ を超えるダークスポットの発生および成長が 48 時間で認められた。結果を表 2 に示す。

表 2

サンプル No.	Li 濃度 (at%)	連続駆動		輝度 半減時間 (h)	電圧 上昇 (V)	ダークスポット 発生時間 (h)
		電圧 (V)	輝度 (cd/mm ²)			
1	0.81	6.9	510	650	1.2	200
2	2.2	6.8	510	650	1.1	250
3	5.2	6.6	580	650	1.3	250
4	7.3	6.6	560	650	1.5	250
5	10.4	6.6	560	650	2.1	200
6	11.4	6.6	550	650	2.1	200
7*	MgAg	6.9	470	400	2.6	96
8*	28	7.4	470	300	3.6	48

* は比較例を表す

表 2 から明らかなように、本発明のサンプルは、発光輝度、輝度半減時間、電圧上昇、ダークスポットの発生において、比較例より優れた特性を示している。

産業上の利用可能性

有機層界面での密着性、電子注入効率が良好で、発光特性を向上させ、有機層へのダメージも少なく、ダークスポットの発生を抑制し、性能劣化の少ない電子注入電極を有する有機 EL 素子を実現できる。

請 求 の 範 囲

1. ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に1種以上の有機層とを有し、

前記電子注入電極は、スパッタ法で成膜され、かつLiを0.4～14at%含有するAlLi合金である有機EL素子。

2. AlLi合金をターゲットとし、

スパッタ法にて請求の範囲第1項記載の電子注入電極を成膜する有機EL素子の製造方法。

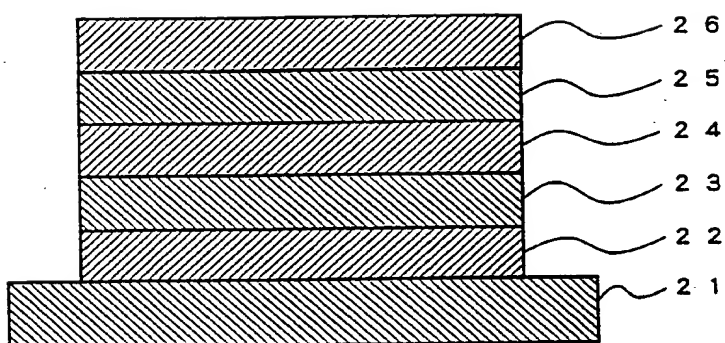
3. 前記スパッタ法は、成膜ガス圧力を0.1～5Paの範囲で変化させ、

成膜される電子注入電極のLi濃度を0.4～14at%の範囲で変化させる請求の範囲第2項記載の有機EL素子の製造方法。

4. 前記スパッタ法がDCスパッタ法である請求の範囲第2項記載の有機EL素子の製造方法。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ H05B33/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ H05B33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1998
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-363896, A (NEC Corp.), December 16, 1992 (16. 12. 92), Column 3, lines 30 to 37; column 4, lines 34 to 37 (Family: none)	1 - 4
Y	JP, 8-31573, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), February 2, 1996 (02. 02. 96), Column 3, lines 8 to 12 (Family: none)	1 - 4
Y	JP, 5-121172, A (Pioneer Electronic Corp.), May 18, 1993 (18. 05. 93), Column 3, lines 15 to 26 (Family: none)	1 - 4
Y	JP, 4-212287, A (Toppan Printing Co., Ltd.), August 3, 1992 (03. 08. 92), Column 7, lines 19 to 23; column 8, lines 5 to 12 (Family: none)	1 - 4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 13, 1998 (13. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 24, 1998 (24. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/04310

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl^o H05B 33/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int Cl^o H05B 33/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-363896, A (日本電気株式会社), 16. 12月. 1992 (16. 12. 92), 第3欄第30行-第37行および第4欄第34行-第37行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 8-31573, A (松下電器産業株式会社), 2. 2月. 1996 (02. 02. 96), 第3欄第8行-第12行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 5-121172, A (パイオニア株式会社), 18. 5月. 1993 (18. 05. 93), 第3欄第15行-第26行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 4-212287, A (凸版印刷株式会社), 3. 8月. 1992 (03. 08. 92), 第7欄第19行-第23行および第8欄第5行-第12行 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 02. 98

国際調査報告の発送日

24.02.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

見目 省二

3K 9030

電話番号 03-3581-1101 内線 3333